

PAT-NO: JP359062662A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59062662 A

TITLE: HEAT-RESISTANT RESIN COMPOSITION

PUBN-DATE: April 10, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OSADA, YUICHI

OKADA, TAISUKE

SHINPO, YASUSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HITACHI CHEM CO LTD

N/A

APPL-NO: JP57173755

APPL-DATE: October 1, 1982

INT-CL (IPC): C08L079/08, C08G073/14

US-CL-CURRENT: 528/60

ABSTRACT:

PURPOSE: To prepare the titled composition free from the loss of clarity of the film, having excellent appearance, etc. and suitable as a polyester varnish for enamel wire, etc., by compounding a titanium chelate to a polyester resin having amide-imide bond.

CONSTITUTION: The objective composition is prepared by adding

1~10pts.wt. of a titanium chelate to a solution containing 100pts.wt. of a polyester resin containing amide-imide bond in the molecular chain and obtained by the thermal reaction of a polyester with an amide-imide oligomer (20~80wt% based on the resin) consisting of an isocyanate compound, a tribasic acid anhydride and a lactam, in the presence of a chelating agent (e.g. octylene glycol) at normal temperature ~100deg;C. The composition is applied directly or together with other insulation coating film to an electrical conductor, and baked to obtain an insulated wire. The composition can be used also as a heat-resistant paint.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—62662

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 79/08  
C 08 G 73/14

識別記号

庁内整理番号  
6537—4 J  
6537—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月10日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑭ 耐熱性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭57—173755

⑯ 出 願 昭57(1982)10月1日

⑰ 発 明 者 長田裕一

日立市東町四丁目13番1号日立  
化成工業株式会社山崎工場内

⑱ 発 明 者 岡田泰典

日立市東町四丁目13番1号日立

化成工業株式会社山崎工場内

⑲ 発 明 者 真保靖

日立市東町四丁目13番1号日立  
化成工業株式会社山崎工場内

⑳ 出 願 人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番  
1号

㉑ 代 理 人 弁理士 若林邦彦

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

耐熱性樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. 分子鎖中にアミドイミド結合を有するポリエステル系樹脂とチタニウムキレートとを含有してなる耐熱性樹脂組成物。
2. 分子鎖中にアミドイミド結合を有するポリエステル系樹脂が、イソシアネート化合物、三塩基酸無水物及びラクタムを反応させて得られるアミドイミドオリゴマを用いて得られる樹脂である特許請求の範囲第1項記載の耐熱性樹脂組成物。
3. 分子鎖中にアミドイミド結合を有するポリエステル系樹脂が、アミドイミドオリゴマを、分子鎖中にアミドイミド結合を有するポリエステル系樹脂に対して20～80重量%用いて得られる樹脂である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の耐熱性樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

電気機器の小型軽量化や信頼性向上のため、エナメル線について耐熱性、耐摩耗性、熱衝撃性、加水分解性等の一層の向上が要求されるようになった。本発明者らは、ポリアミドイミド樹脂を用いてポリエステルワニスを改質し、上述の要求を満足するポリアミドイミドエステルワニスを得た。普通のポリエステルワニスと同様に、このタイプのワニスは、テトラアルキルチタネートを硬化剤として併用することにより、高速焼付性、カットスルー等の実用特性がさらに向上する。一般にエナメル線用ワニスに硬化剤としてテトラアルキルチタネートを添加する場合、添加時のワニス粘度増加を防ぐため通常は、100～150℃の温度で0.5～3時間程度の時間をかけて滴下する。通常のポリエステル系ワニスでは、このようなテトラアルキルチタネートの添加によつて樹脂の相分離、皮膜の失透といった現象は生じないが、前述したポリアミドイミドエステルワニスに、上述の条件でテトラアルキルチタネートを添加すると、場合

により皮膚が失透することを見出した。

本発明者らは、この失透現象を回避するため鋭意検討した結果、テトラアルキルチタネートにかえてチタニウムキレート、アミドイミドエステルワニスに添加することにより、皮膚の失透現象を防止できることを見出して本発明にいたつた。

本発明は、<sup>含有成分中</sup>アミドイミド結合を有するポリエステル系樹脂と、チタニウムキレートを含有する耐熱性樹脂組成物に関する。

本発明に使用する分子鎖中にアミドイミド結合を有するポリエステル系樹脂は、(1)まず、アミドイミドオリゴマを合成して、(2)ついでポリエステル樹脂と加熱反応させるか、又はアルコール成分、液成分と加熱反応させることにより得られる。

アミドイミドオリゴマは、イソシアネート化合物と三塩基酸無水物を、クレゾール、フェノール、N-メチルピロリドン等の極性溶媒中で反応させることにより得られる。価格の点で合

ラクタムとしては、反応性、価格面を考慮すれば、ε-カプロラクタムが好ましい。ラクタムの使用量は、耐熱性を考慮すれば、全イソシアネート当量の100当量未満が好ましい。ただしラクタムは1モルを2当量として考える。

耐熱性と可とう性の点からイソシアネート化合物と三塩基酸無水物の使用量は、カルボキシル基に対するイソシアネート基の当量比が好ましくは、0.6~1.5、より好ましくは0.7~1.15の範囲とされる。

反応はすべての原料を同時に仕込んでよいし、目的に応じて段階的に仕込み反応を進めてもよい。反応温度は、全成分を仕込んだ後の主反応を195~220℃で行なうのが好ましい。

本発明で使用するアミドイミドオリゴマと加熱反応されるポリエステル樹脂には特に制限はない。このポリエステル樹脂の製造に用いられる酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸又はその誘導体であるジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート等の使用が好まし

成溶媒としては、フェノール系溶剤、特にクレゾールが好ましい。反応成分としてさらにラクタムを使用すれば、アミドイミドオリゴマの分子量が增大してもワニスの濁りが生じにくいいため、ラクタムの使用が好ましい。

イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートが好ましい。イソシアネート化合物の一部に、イソシアヌレート環含有ポリイソシアネートを使用する方が、ワニスの濁りが生じにくい。イソシアヌレート環含有ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソフロジイソシアネートなどのジイソシアネートの三量化反応によつて得られるイソシアヌレート環含有ポリイソシアネートが使用される。

三塩基酸無水物としては、無水トリメリット酸、ブタントリカルボン酸無水物等があげられる。

アルコール成分としては、通常2価以上のアルコールが使用される。2価のアルコールとしては、たとえばエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,6-シクロヘキサジメタノール等が用いられ、3価以上のアルコールとしては、たとえばグリセリン、トリメチロールプロパン、トリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ペンタエリスリトール等が用いられる。耐熱性、耐摩耗性の点から全アルコール成分のうち、30当量以上は3価以上のアルコールを使用するのが好ましい。耐クレージング性の点からはグリセリンの使用が、耐熱性、耐冷媒性の点からは、トリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートの使用が特に好ましい。

酸とアルコールの当量比は、アルコール過剰率1%~60%のアルコール過剰が好ましい。ポリエステル樹脂の合成法には特に制限はない。

本発明においてアミドイミドオリゴマと加熱

反応されるアルコール成分、酸成分には特に制限はないが、前述のポリエステル樹脂の酸成分、アルコール成分として例示されたものの使用が好ましい。酸とアルコールの当量比はアルコール過剰率1%~60%のアルコール過剰が好ましい。

アミドイミドオリゴマの使用量は、分子鎖中にアミドイミド結合を有するポリエステル系樹脂に対して20~80重量%の範囲が、耐熱性、ワニスの安定性の点で好ましい。~~アミドイミドオリゴマと~~、ポリエステル樹脂又は酸成分、アルコール成分と~~は~~加熱反応させるについては、実質的にエステル化反応、エステル交換、アミドエステル交換等がおこる条件であればよく、特に制限はない。通常はエステル化触媒たとえばテトラブチルチタネート、酢酸鉛、ジブチル錫ジラウレート<sup>の微量の存在下に</sup>、120~240℃の範囲で行なわれる。もちろん粘度にあわせてクレゾール等の溶媒を追加して合成してもさしつかえない。

ロキシカルボン酸類、アセト酢酸エチル等のケトエステル類、ジアセトンアルコール等のケトアルコール類などがあげられる。

本発明になる耐熱性樹脂組成物はそのまま、又は必要に応じてエポキシ樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、ポリイソシアネートジエネレータ、有機酸金属塩、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂、ポリヒダントイン樹脂、アルコキシ変性アミノ樹脂、ポリスルホン樹脂、フラン樹脂、フェノキシ樹脂などの添加剤を樹脂分に対して0.1~25重量パーセントの割合で加えて、電気導体上に直接又は他の絶縁被膜と共に塗布焼付けて絶縁電線とされる。絶縁電線の製造に際しては通常行なわれる条件が採用され特に制限はない。

またこのようにして作製された耐熱性樹脂組成物は耐熱塗料としても用いられる。

本発明を比較例及び実施例によつて説明する。

#### 比較例 1

本発明に使用されるチタニウムキレートは既に公知の化合物であり、各種の方法で合成されるが、たとえばその一つとして、テトラアルキルチタネートと配位子となるキレート化剤を加熱反応させることにより得られる(F. Schmidt, Angew. Chem, 64, 536 (1952))。テトラアルキルチタネートとしては、たとえばテトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等があげられる。分子鎖中にアミドイミド結合を有するポリエステル系樹脂を含む溶液にチタニウムキレート<sup>が</sup>添加されるが、通常常温から100℃の温度範囲が好ましく、50~80℃の温度がより好ましい。余り高温では配位子が脱離し、エナメル線皮膜の失透防止効果が損われるので好ましくない。チタニウムキレートは樹脂100重量部に対して1~10重量部の範囲で使用するのが好ましい。キレート化剤としてはオクチレングリコール、ヘキサジオール等のグリコール類、アセチルアセトン等のβ-ジケトン類、乳酸、サリチル酸等のヒド

成 分	グラム	モル
ジメチルテレフタレート	518.0	2.67
エチレングリコール	113.0	1.83
グリセリン	92.0	1.0
テトラブチルチタネート (触媒)	0.72	
クレゾール	38.0	

上記成分を温度計、かきまぜ機、分留管をつけた四つ口フラスコに入れ窒素気流中で150℃に昇温し、反応により留出するメタノールを除去しながら反応温度を230℃で6時間かけて昇温し、同温度で250℃熱板上でのゲル化時間が160秒以下になるまで反応を進めた。

#### 比較例 2

イソシアヌレート環含有ポリイソシアネートの合成

成 分	グラム
トリレンジイソシアネート	600
キシレン	600
2-ジメチルアミノエタノール(触媒)	1.8

上記成分を温度計、かきまぜ機をつけた四つ口フラスコに入れ、窒素気流中で140℃に昇温し、同温度でイソシアネート基の含有量（初期濃度：48重量%）が25重量%になるまで反応を進めた。

このものの赤外スペクトルには1710 $\text{cm}^{-1}$ 、1410 $\text{cm}^{-1}$ にイソシアヌレート環の吸収が認められ、2260 $\text{cm}^{-1}$ にはイソシアネート基の吸収が認められた。

#### 比較例3

##### (1) ポリアミドイミド樹脂の合成

成 分	グラム	当量
4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	117.5	0.94
比較例2で合成したイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート	26.7	0.08
$\epsilon$ -カプロラクタム	36.7	0.65
無水トリメリット酸	96.0	1.00
クレゾール	180.0	
キシレン	10.0	

クレゾール<sup>重量</sup>50%溶液）24gを90分で滴下した。溶液は半ゲル状となり、評価できるワニスは得られなかった。

#### 比較例5

比較例4で得た不揮発分41重量%の溶液600gをとり、130℃の温度でナフテン酸亜鉛<sup>重量</sup>8g、テトラブチルチタネート（クレゾール50%溶液）24gを90分で滴下した。

#### 実施例1

比較例4で得た不揮発分41重量%の溶液600gをとり、80℃の温度でナフテン酸亜鉛<sup>重量</sup>8g、アセチルアセトンをキレート化剤としたチタニウムキレート溶液（不揮発分70重量%、松本製薬LL製TAA）15gを90分で滴下した。

#### 実施例2

##### (1) アミドイミドオリゴマの合成

成 分	グラム	当量
比較例2で合成したイソシアヌレート環含有ポリイソシアネート（50%重量%溶液）	50.0	0.15
4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	113.3	0.91

無水トリメリット酸を除く上記成分を温度計、かきまぜ機、分留管をつけた四つ口フラスコに入れ、窒素気流中で温度を170℃に昇温し60分間反応を行なう。ついで無水トリメリット酸を添加して温度を210～215℃に上昇して樹脂分25重量%のクレゾール溶液のガードナ秒数が、25℃で160秒になるまで反応を行なった。得られたポリアミドイミドのメタノール不溶分の $\eta_{sp}/c$ （DMF、0.5%）は0.26であつた。

#### 比較例4

比較例1で得られた樹脂溶液500gに、比較例3で得られた樹脂溶液400gを添加して、温度を170℃に上昇し、ついでテトラブチルチタネート7gを加え、170℃で6時間保温する。ついで、クレゾール/キシレン=7/3（重量比）の溶液で25℃のガードナ秒数が80秒になるまで希釈する。不揮発分41重量%、30℃での粘度60ポアズの溶液が得られた。

この溶液600gをとり、80℃の温度で、オクテン酸亜鉛8g、テトラブチルチタネート（ク

無水トリメリット酸	109.4	1.14
クレゾール	260.0	
$\epsilon$ -カプロラクタム	31.1	0.55

無水トリメリット酸を除く上記成分を、温度計、かきまぜ機、分留管をつけた四つ口フラスコに入れ、160℃で1時間反応を行なつてから、無水トリメリット酸を添加して温度を205～210℃に上昇して、クレゾールの20重量%溶液の25℃でのガードナ秒数が25秒になるまで反応を進めた。

##### (2) 分子鎖中にアミドイミド結合を有するポリエステル系樹脂の合成

成 分	グラム	当量
ジメチルテレフタレート	232.8	2.4
トリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート	250.6	2.88
テトラブチルチタネート	0.5	

さらに上記成分を添加して、温度を190℃に昇温して保温し、250℃ゲル盤上でのゲル化時間（樹脂0.2g）が、200秒になるまで反応を

進めた。ついでクレゾール/キシレン=7/3 (重量比)の溶液で、25℃でのガードナ秒数が75秒になるまで希釈した。ついでアセチルアセトンをキレート化剤としたチタニウムキレート溶液 (不揮発分70重量%, 松本製薬工業株式会社製TAA)を32g、ナフテン酸亜鉛20gを、70℃で90分で滴下した。得られたワニスの不揮発分 (200℃-2時間)は、38重量%, 30℃での粘度は45ポイズであつた。

比較例3, 実施例1, 実施例2で得られたワニスを、直径1mmの銅線に焼きつけてエナメル線とした。結果を表1に示した。比較例として標準ポリエステルワニスWH-407 (日立化成<sup>株</sup>)のエナメル線特性を併記した。エナメル線特性は、JIS C 3003に準じて測定した。

表1 エナメル線特性

	比較例3	実施例1	実施例2	WH-407
外 観	細粒多 透明性 光沢なし	良	良	良
可とう性 自己径巻付	良	良	良	良
耐熱衝撃性 自己径巻付合格温度 (℃-1時間)	200	200	200	130
熱軟化性 (荷重700g, ℃)	310	312	385	300

比較例3, 比較例4, 実施例1, 実施例2及び表1に示すように分子鎖中にアミドイミド結合を有するポリエステル系樹脂に、テトラアルキルチタネートを添加する場合、80℃ではワニスが半ゲル状になり使用にたえるワニスを得られず、ワニスの粘度増加をおさえるために高温で添加する場合には、エナメル線の外観が、細粒の発生、透明性、光沢の欠如により低下することがある。これに対してチタニウムキレートを使用すれば、低温で添加してもワニスの粘度上昇がなく、得られ

たワニス<sup>を</sup>焼きつけて得られるエナメル線の外観、特性ともに良好である。このように分子鎖中にアミドイミド結合を有するポリエステル系樹脂とチタニウムキレートとの組合せにより得られる耐熱性樹脂組成物は、エナメル線の良好な外観、特性をかねそなえており、工業的に有用なものである。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦

